УДК 547.241

# ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

В.И. Карпенко, М.В. Шушакова, О.А. Ожерельев

Северский государственный технологический институт
E-mail: ooa@ssti.ru

*Рассмотрена проблема переработки жидких органических отходов, в том числе отработанных экстракционных смесей, содержащих радиоактивные нуклиды. На основании экспериментальных данных предлагается аппаратурно-технологическая схема процесса окисления жидких радиоактивных органических отходов, содержащих фосфорорганические соединения.*

В последнее время все большее внимание уделяется проблеме безопасного захоронения радиоактивных отходов, т.е. надежной и долговременной изоляции радиоактивных элементов от среды обитания человека [1]. Наибольшую опасность из существующих радиоактивных отходов несут жидкие радиоактивные отходы. Это связано с их потенциальной опасностью при длительном хранении (протечки баков хранения, накопления газообразных продуктов и т.д.). Вследствие этого их необходимо переработать – перевести в твердое состояние с надежной фиксацией радиоактивных элементов. В настоящее время в промышленности существуют методы переработки практически всех видов данных отходов: битумирование, цементирование, остекловывание и т.п.

Но некоторые проблемы переработки до сих пор не решены. Одна из таких проблем заключается в переработке жидких органических отходов, отработанных экстракционных смесей, содержащих радиоактивные нуклиды. Данный тип отходов в настоящее время хранится в емкостях и продолжает нести потенциальную угрозу окружающей среде.

Переработка (отверждение) отработанных экстрагентов заключается в их полной деструкции до газообразных и твердых соединений: $CO_2$, $H_2O$, $P_2O_5$, оксидов радиоактивных металлов и т.п. [2]. Газообразные продукты деструкции не содержат радиоактивных элементов и выбрасываются в атмосферу. Механическая составляющая продуктов деструкции – это, в основном, оксиды и фосфаты радиоактивных металлов. Они захораниваются в хранилищах твердых радиоактивных отходов.

Существуют различные методы разложения данных органических соединений: плазменное разложение, пламенный метод переработки [3], глубокое каталитическое окисление [4] и т.п.

Трудность в их переработке представляет фосфор. При деструкции органических соединений входящий в их состав фосфор будет образовывать оксиды фосфора, которые являются активными коррозионными агентами. При температурах более 300 °C в присутствии $P_2O_5$ все виды сталей корродируют с высокими скоростями коррозии (более 100 мм/год) [5].

Выше перечисленное делает экономически нецелесообразными методы плазменного и пламенного окисления данного типа отходов.

Целью данной работы является разработка технологии переработки жидких радиоактивных органических отходов, содержащих фосфорорганические соединения.

Одним из перспективных способов обезвреживания жидких радиоактивных органических смесей

является их каталитическое окисление до газообразных и твердых соединений, отличающееся относительной простотой, высокой производительностью, непрерывностью в работе и компактностью оборудования.

Как показывает мировая практика, термокаталитический способ постоянно совершенствуется в направлении использования новых катализаторов, не содержащих драгоценных металлов, и оптимизации аппаратурного оформления.

На кафедре химии СГТИ была проведена разработка каталитического метода окисления органических отходов, включающих трибутилфосфат (ТБФ). В ходе работ были получены и исследованы оксидные катализаторы различного состава для окисления экстрагента – ТБФ.

Эксперименты проводились на проточно-каталитической установке с конечным хроматографическим анализом.

Проведенные эксперименты показали, что наибольшую активность из 10-ти синтезированных нами катализаторов показал лантан-кобальтовый катализатор (рис. 1, 80 %-ная конверсия ТБФ при 170 °С).

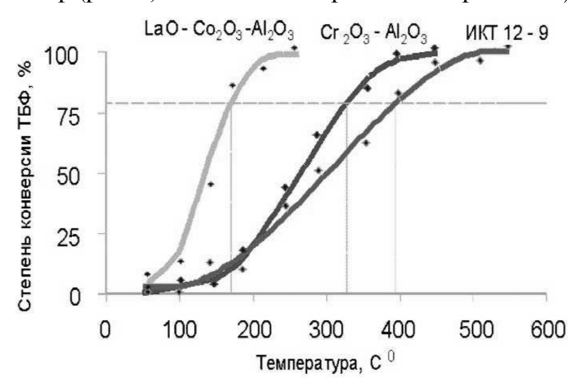



***Рис. 1.*** *Зависимость степени конверсии ТБФ в присутствии оксидных катализаторов*

Промышленный медно-хромистый катализатор ИКТ 12-9 показал достаточно высокую активность (80 %-ная конверсия при 395 °С). Характеристики исследованных катализаторов приведены в таблице.

В процессе длительного окисления ТБФ на оксидных катализаторах наблюдалось снижение их активности вследствие необратимого отравления фосфором: на 1 г катализатора было окислено 3,3 г ТБФ, после чего катализатор полностью потерял активность.

Для изучения влияния урана, содержащегося в органических отходах, на процесс каталитического окисления были проведены следующие эксперименты:

– экстракция уранилнитрата 30 %-ным ТБФ в керосине;
– отравление промышленного оксидного катализатора ИКТ 12-9;
– изучение активности отравленного катализатора в реакции окисления гексана.

***Таблица.*** *Характеристики катализаторов различного состава на $Al_2O_3$-носителе*

| Характеристики | | Тип катализатора | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Шпинели | | Оксидные | | | | Промышленный |
| Состав активной фазы | | LaO-$Co_2O_3$ | $Cr_2O_3$-LaO | LaO | $Co_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | MnO | ИКТ 12-9 |
| Процентное содержание активной фазы на носителе, % | | 20 | 15 | 25 | 40 | 30 | 50 | 90 |
| Насыпная плотность, г/см$^3$ | | 0,49 | 0,48 | 0,55 | 0,70 | 0,56 | 0,74 | 0,40 |
| Температура 80 %-ной конверсии ТБФ, °С | | 170 | 340 | 185 | 160 | 320 | 265 | 395 |
| Энергия активации реакции, кДж/моль | Первого порядка | 23,9 | 30,6 | 23,5 | 28,7 | 33,5 | 26,8 | 31,9 |
| | Второго порядка | 28,7 | 38,2 | 33,5 | 38,2 | 44,6 | 33,5 | 33,5 |

Для экстракции использовали по 2 мл смеси 30 % ТБФ в керосине на 10 мл раствора уранилнитрата (25 и 50 г/л). Далее фотометрическим методом по стандартной методике определяли остаточное содержание урана в водной фазе. Для обеих концентраций растворов она составила 6 г/м$^3$ (практически весь уран перешел в органическую фазу). В процессе экстракции произошло концентрирование урана в органической фазе: концентрация урана в органической фазе составила 125 и 250 г/л. Далее к трем навескам катализатора (ИКТ 12-9) объемом 2 см$^3$ с размером гранул 2 мм добавляли по 1 мл органической фазы (с концентрациями 125, 250 г/л и органическую фазу, не содержащую уран). Затем выдерживали 10 мин и полученный катализатор прокаливали в печи при 300 °С. При этом ТБФ окислялся до $CO_2$, $H_2O$ и оксидов фосфора (преимущественно $P_4O_{10}$), которые отравляли поверхность катализатора. Керосин полностью окислился до воды и углекислого газа, уранилнитрат переходил в оксиды урана различных модификаций. После этого отработанный катализатор помещали в реактор проточно-каталитической установки для изучения его активности.

Активность катализатора (2-х см$^3$) изучалась в реакции окисления гексана кислородом воздуха, рис. 2. Температура в реакционном объеме составляла 300 °С, расход кислорода – 2 мл/с, время контакта газовой смеси с катализатором – 2 с.

Согласно полученным данным (рис. 2) увеличение концентрации урана повышает степень превращения гексана.

С учетом того, что активность неотравленного катализатора по гексану составляет 46 %, продолжим график до этого значения и получим для нее концентрацию уранилнитрата, равную ~360 г/л. Таким образом, для полной нейтрализации отравляющего действия оксидов фосфора необходимо выдержать соотношение U/P = 5/6,37 = 0,785. В реальных органических отходах соотношение U/P менее 0,01. Следовательно, каталитическая переработка данных отходов невозможна из-за полного отравления катализатора оксидами фосфора.

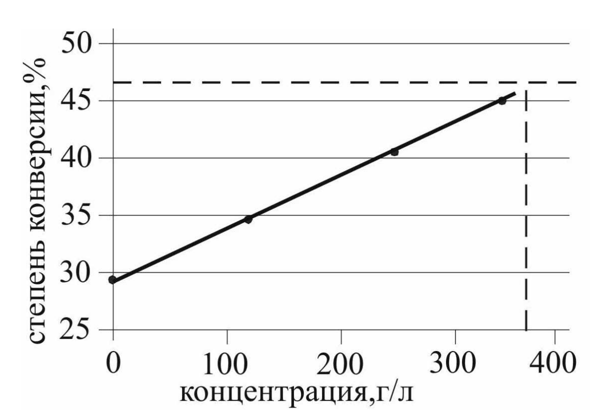



***Рис. 2.*** *Зависимость степени конверсии гексана от концентрации урана в органической фазе*

Данная методика расчета главным образом нашла применение при проектировании технологии каталитического обезвреживания радиоактивных органических отходов, содержащих незначительное количество фосфорорганических соединений, таких как вакуумные и компрессорные масла, растворители и т.п.

На рис. 3 показана аппаратурно-технологическая схема переработки отходов подобного типа.

Процесс каталитического обезвреживания органических отходов состоит из следующих основных операций:

– прием отходов: их фильтрация и предварительный разогрев;
– каталитическое обезвреживание в псевдоожиженном слое катализатора;
– очистка отходящих газов.

Предварительно отфильтрованные в аппарате – 1 и подогретые в емкости – 2 отходы подаются насосом – 12 в каталитический реактор – 5 с псевдоожиженным слоем катализатора через форсунки, расположенные в нижней части реактора. Каталитический реактор кипящего слоя выполнен в виде двух коаксиально расположенных полых цилиндров с рабочим кольцевым пространством между стенками, причем величина рабочего кольцевого пространства не превышает величины, определяемой требованиями ядерной безопасности.

Кроме того, для уменьшения опасности возникновения самопроизвольной цепной реакции во внутренний цилиндр помещается вставка из нейтроно-поглощающего материала, например, карбида бора. Сжатый воздух в количестве 120...300 % от теоретически необходимого подают воздуходувкой – 4 в слой катализатора, обеспечивая псевдоожижение слоя и практически полное окисление отходов при 600...750 °С. Для запуска реактора предусмотрен электрокалорифер – 6, который позво-

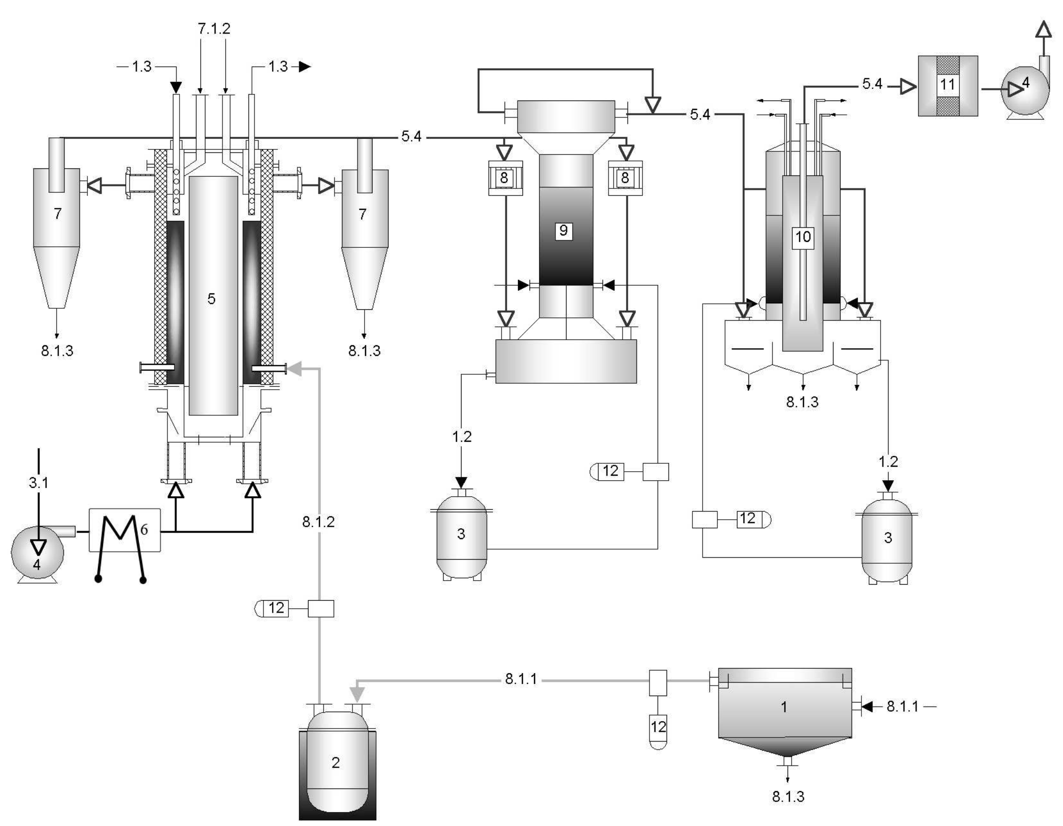



***Рис. 3.*** *Аппаратурно-технологическая схема процесса каталитического окисления жидких радиоактивных органических отходов: 1) осадительный аппарат; 2) емкость для подогрева отходов; 3) буферные емкости; 4) воздуходувки; 5) каталитический реактор окисления; 6) электрокалорифер; 7) циклон; 8) блочный катализатор; 9) пенный скруббер; 10) абсорбер; 11) фильтр; 12) центробежные насосы; 8.1.1 – органические отходы; 8.1.2 – подогретая органическая фаза; 8.1.3 – механические примеси; 3.1 – воздух; 5.4 – продукты окисления; 1.2 – оборотные растворы (5%-ный $Na_2CO_3$); 1.3 – охлаждающая вода; 7.1.2 – катализатор*

ляет нагреть катализатор горячим воздухом до температуры зажигания (300...400 °C), т.е. до температуры, при которой начинают активно протекать каталитические реакции окисления органических веществ. При работе реактора температура газов на выходе снижается до 250...300 °C с помощью теплообменника, погруженного в слой катализатора.

Отходящие из реактора газы содержат в основном продукты полного окисления органических веществ: $CO_2$ и $H_2O$, а также небольшие количества CO, $NO_x$, $SO_2$, $P_2O_5$ и HCl (при сжигании фосфор- и хлорорганических отходов) и пыль, содержащую радионуклиды, которая образуется из механических примесей отходов и в результате истирания катализатора. Для удаления примесей радионуклидов и токсичных веществ предусмотрена система газоочистки, расположенная за каталитическим реактором.

Из реактора отходящие газы поступают в циклон – 7, где из них выделяется крупнодисперсная фракция твердой фазы (>30 мкм).

Затем газы поступают в пенный скруббер – 9, играющий роль пыле-газоуловителя и регенеративного теплообменника. В этом аппарате в высокотурбулизированном пенном слое с постоянно обновляющейся поверхностью происходит количественная очистка газов от среднедисперсной пыли (>5 мкм) и подавляющей части кислых газообразных компонентов, таких, как $SO_2$, $P_2O_5$, HCl и одновременное их охлаждение. В пенном слое безнасадочного аппарата (струйного скруббера – 10) происходит интенсивный теплообмен между горячим газом и орошающей жидкостью, и тепло газов используется на разогрев и испарение орошающей жидкости.

Окончательную очистку от субмикронных частиц газы проходят на металлокерамическом фильтре – 11 и выбрасываются в атмосферу.

### Вывод

Описанная технология переработки жидких органических радиоактивных отходов позволит надежно изолировать радионуклиды от среды обитания человека за счет их перевода из жидкого в твердое состояние.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Концепция развития атомной отрасли на период до 2010 года. – М.: Минатом, 2000. – 29 с.
2. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1973. – Т. 1. – 656 с.
3. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 147 с.
4. Масанов О.Л. Некоторые особенности сжигания органических радиоактивных отходов в аппаратах с кипящим слоем // Атомная энергия. – 1995. – Т. 79. – Вып. 2. – С. 93–97.
5. Батраков В.В., Батраков В.П., Пивоваров Л.Н., Соболь В.В. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты. – М.: Металлургия, 1990. – 375 с.
6. Карпенко В.И., Ещев В.А., Леньков К.В., Ожерельев О.А. Проточно-каталитическая установка сбросных газов промышленных предприятий // Полярное сияние – 2000. Ядерное будущее: безопасность, экономика и управление в 21 веке: Тез. докл. Междунар. студ. научной конф. / Под ред. проф. В.В. Харитонова. – М.: МИФИ, 2000. – С. 188.

УДК 669.85/86.054.83